

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2009 THOMSON REUTERS on STN
 ACCESSION NUMBER: 1999-303769 [26] WPINDEX Full-text
 DOC. NO. CPI: C1999-089313 [26]
 TITLE: Nucleation agents for crystallizable polymers
 DERWENT CLASS: A17; A60; E13; F01
 INVENTOR: BAUER T; MUELHAUPT R; ROESCH J
 PATENT ASSIGNEE: (BADI-C) BASF AG
 COUNTRY COUNT: 1

PATENT INFO ABBR.:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
DE 19750371	A1	19990520	(199926)*	DE	11[0]	<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 19750371	A1	DE 1997-19750371	19971114

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1997-19750371 19971114

AN 1999-303769 [26] WPINDEX Full-text

AB DE 19750371 A1 UPAB: 20050704

NOVELTY - A partially crystalline polymer (I) contains at least one hydrogen-bonded adduct (II) consisting of two chemically different compounds and having a melting point higher than that of the single compounds.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following:

(1) nucleation process of crystallizable polymers using the hydrogen-bonded adduct (II) as nucleating agent;

(2) a barbituric acid derivative (III) of formula (1);

(3) a triamino pyrimidine derivative (IV) of formula (2);

(4) an adduct of barbituric acid derivative (III), and triamino pyrimidine derivative (IV); and

(5) film, fiber or molded articles prepared from (I).

R8- R10 = 6-18C aryl or 6-18C aryl-1-10C alkyl; the aryl groups being optionally substituted with up to 3 1-10C alkyl groups and including fused cyclopentadienyl groups;

R9 = (additionally) H.

USE - The adduct (I) is useful for the nucleation of crystallizable polymers (claimed).

ADVANTAGE - Polymers containing (I) have enhanced crystallization rates and improved mechanical properties with high stiffness, transparency and toughness and have a reduced cycle time needed for injection molding.



①9 **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 50 371 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 197 50 371.3
㉔ Anmeldetag: 14. 11. 97
㉕ Offenlegungstag: 20. 5. 99

㉖ Int. Cl.⁶:
C 08 J 3/00
C 08 J 5/00
C 08 J 5/18
D 01 F 6/04
C 08 L 23/10
C 08 K 5/3462
C 08 K 5/3492
C 08 F 6/00

DE 197 50 371 A 1

㉗ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Erfinder:
Rösch, Joachim, Dr., 67063 Ludwigshafen, DE;
Mülhaupt, Rolf, Prof. Dr., 79117 Freiburg, DE; Bauer,
Thorsten, 79110 Freiburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

㉙ Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten

㉚ Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten, dadurch gekennzeichnet, daß als Nukleierungsmittel mindestens ein über Wasserstoffbrückenverbindungen verbundenes Assoziat aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Verbindungen verwendet wird, das eine Schmelztemperatur aufweist, die höher ist als die der Einzelverbindungen, Assoziat, die als Nukleierungsmittel wirken, Verbindungen, aus denen die Assoziat aufgebaut sind, teilkristalline Polymerisate, die die Assoziat als Nukleierungsmittel enthalten sowie deren Verwendung als Folien, Fasern oder Formkörper.

DE 197 50 371 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten. Außerdem betrifft sie Assoziate, die als Nukleierungsmittel wirken, Verbindungen, aus denen die Assoziate aufgebaut sind, teilkristalline Polymerisate, die die Assoziate als Nukleierungsmittel enthalten sowie deren Verwendung als Folien, Fasern oder Formkörper.

Polymerisate kristallisieren aus der Schmelze aus, wenn ihre molekulare Struktur eine kristalline Ordnung erlaubt, die Kristallisationstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur, aber nicht zu nahe an der Glasatemperatur liegt, Kristallisationskeime vorhanden sind und die Kristallisationsgeschwindigkeit ausreichend hoch ist (Gächter/Müller, *Plastics Additives Handbook*, 4th Ed., Hanser Publishers, München 1993, 18. Kapitel). Um die Kristallisationsgeschwindigkeit zu erhöhen und die Eigenschaften der teilkristallinen Polymerisate positiv zu beeinflussen, gibt man häufig sogenannte Nukleierungsmittel zu, die als Kristallisationskeime wirken. Nukleierung bedeutet im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung also, daß Kristallisationskeime zugegeben wurden, wodurch in der Regel die Kristallisationsgeschwindigkeit ansteigt, sich der Kristallisationsgrad erhöht, eine höhere Kristallisationstemperatur beobachtet wird und womit auch meist eine ansteigende Schmelztemperatur verbunden ist. Außerdem wird üblicherweise der Anteil an auskristallisiertem Polymerisat erhöht, d. h. die Steifigkeit steigt an, und die Sphärolithe, die Überstrukturen der Kristallite, werden kleiner, was sich positiv auf Transparenz und Zähigkeit auswirkt. Darüber hinaus können häufig die Zykluszeiten im Spritzguß verkürzt werden.

Übliche Nukleierungsmittel sind in der Polymerschmelze unlösliche Materialien wie Talkum, einige Pigment oder Salze von Carbon- bzw. Phosphorsäuren, beispielsweise Natriumbenzoat. Sie haben Schmelz oder Zersetzungstemperaturen deutlich oberhalb der Verarbeitungstemperatur des Polymerisats und müssen vor dem Einbringen ins Polymerisat möglichst fein gemahlen werden. Eine weitere Klasse von Nukleierungsmitteln beruht auf Verbindungen, die unterhalb oder in der Nähe der Verarbeitungstemperatur des Polymerisats schmelzen und in der Polymerschmelze eine echte, homogene physikalische Lösung bilden. Als solche sind die Dibenzylidensorbitole zu nennen, die speziell in Polypropylen zum Einsatz kommen (R. Schlotmann, R. Walker, *Kunststoffe* 86 (1996), S. 1002-1006).

Diese bilden beim Abkühlen der Schmelze ein dreidimensionales physikalisches Gel-Netzwerk (A. Thierry, C. Straupé, B. Lotz, J. C. Wittmann, *Polym. Comm.* 31 (1990), S. 299-301).

Ein Problem bei den in der Polymerschmelze unlöslichen Nukleierungsmitteln ist das Erreichen einer möglichst homogenen Verteilung im Polymerisat. Ein weiterer Nachteil ist die nur mäßige Effektivität bei der Verbesserung der Transparenz, da auch an den Nukleierungsmittelteilchen selbst Lichtbrechung erfolgt.

Die Sorbitol-basierenden Verbindungen Dibenzylidensorbitol, Methylidibenzylidensorbitol und Dimethyldibenzylidensorbitol werden in Polypropylen vor allem zur Verbesserung der Transparenz eingesetzt. Ihr Nachteil ist die thermische Zersetzung bei relativ niedrigen Temperaturen. Dies bewirkt zum einen ein Nachlassen der Nukleierungseigenschaften und zum anderen die Bildung von intensiv riechenden Aldehyden, die die organoleptischen Eigenschaften beeinträchtigen. Darüberhinaus ist ihr Einsatz relativ unwirtschaftlich.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Mängeln abzuweichen und Nukleierungsmittel bereitzustellen, die sich leicht homogen in der Schmelze verteilen lassen, die Transparenz verbessern und eine gute Thermostabilität aufweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten gefunden, bei dem als Nukleierungsmittel mindestens ein über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenes Assoziat aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Verbindungen verwendet wird, das eine Schmelztemperatur aufweist, die höher ist als die der Einzelverbindungen.

Unter kristallisationsfähigen Polymerisaten sollen die Polymerisate verstanden werden, die im festen Zustand teilkristallin vorliegen. Teilkristallinität bedeutet, daß die Polymerisate kristalline Bereiche enthalten, die von amorphen Bereichen umgeben sind, wobei beide Bereiche ineinander übergehen. Vollständige Kristallinität wird bei polymeren Materialien im allgemeinen nie erreicht.

Erfindungsgemäß können die teilkristallinen Polymerisate auch als Bestandteil einer Mischung unterschiedlicher Polymerisate vorliegen. Die weiteren Komponenten solcher Mischungen können ein oder mehrere teilkristalline Polymerisate und/oder nicht kristallisierende Polymerisate sein.

Beispiele für teilkristalline Polymerisate sind Polyethylterephthalat (PET), Polyamid, wobei insbesondere Polyamid 6, Polyamid 66 und Polyamid 610 zu nennen sind, syndiotaktisches Polystyrol, Polyethylen, Polybut-1-en und Polypropylen. Bevorzugtes Polymerisat im Sinne der vorliegenden Erfindung ist Polypropylen.

Unter Polypropylen sollen neben den Propylenhomopolymerisaten auch die Copolymerisate des Propylens mit anderen C₂-C₁₀-Alk-1-enen, insbesondere mit Ethylen oder But-1-en, verstanden werden, wobei auch Gemische von Comonomeren in Betracht kommen. Die Propylenpolymerisate können die anderen C₂-C₁₀-Alk-1-ene statistisch eingebaut enthalten. Dann beträgt der Comonomergehalt in der Regel weniger als 15 Gew.-%. Es ist auch möglich, daß die Propylenocopolymerisate in Form sogenannter Block- oder Impactcopolymersate vorliegen. Diese enthalten in der Regel zumindest eine Matrix eines Propylenhomopolymerisats oder eines statistischen Propylenocopolymerisats mit weniger als 15 Gew.-% anderer C₂-C₁₀-Alk-1-ene und eine Weichphase aus einem Propylenocopolymerisat mit 15 bis 80 Gew.-% einpolymerisierter anderer C₂-C₁₀-Alk-1-ene.

Die Herstellung der Propylenpolymerisate ist an sich bekannt oder kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, z. B. kann sie in den üblichen, für die Polymerisation von Alk-1-en geeigneten Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich u. a. in Lösung, als Suspensionspolymerisation oder als Gasphasenpolymerisation durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind beispielsweise kontinuierlich betriebene Rührreaktoren, Schleifenreaktoren, Wirbelbettreaktoren oder horizontal oder vertikal gerührte Pulverbettreaktoren. Selbstverständlich kann die Reaktion auch in einer Reihe von mehreren, hintereinander geschalteten Reaktoren erfolgen.

Insbesondere kommen hierbei in der Polymerisationstechnik übliche Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme zum Einsatz. Diese bestehen in der Regel aus einer titanhaltigen Feststoffkomponente, für deren Herstellung neben Titanverbindungen

häufig auch anorganische oder polymere feinteilige Träger, Verbindungen des Magnesiums, Halogenverbindungen und Elektronendonorenverbindungen eingesetzt werden, und mindestens einem Cokatalysator. Als Cokatalysatoren kommen Aluminiumverbindungen in Betracht. Vorzugsweise werden neben einer Aluminiumverbindung als weitere Cokatalysatoren noch eine oder mehrere Elektronendonorenverbindungen eingesetzt.

Zur Herstellung der Propylenpolymerisate können auch Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen verwendet werden. Unter Metallocenen sollen hier Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden verstanden werden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben.

Üblicherweise eingesetzte Metallocene enthalten als Zentralatome Titan, Hafnium oder bevorzugt Zirkonium, wobei im allgemeinen das Zentralatom über eine π -Bindung an mindestens eine, in der Regel substituierte Cyclopentadienylgruppe gebunden ist. Die Metallocenkomplexe liegen in den Katalysatorsystemen häufig geträgert vor. Weiterhin enthalten die Metallocen-Katalysatorsysteme als metalloceniumionenbildende Verbindungen üblicherweise Alumoxanverbindungen oder starke, neutrale Lewisäuren, ionische Verbindungen mit lewisäuren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation.

Die bevorzugt eingesetzten Propylenpolymerisate weisen üblicherweise Schmelze-Fließraten (MFR) von 0,1 bis 100 g/10 min auf. Die Schmelze-Fließrate entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach ISO 1133 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird.

Die erfindungsgemäß zur Nukleierung eingesetzten Assoziate bestehen aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Verbindungen, die über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden sind, wobei die Assoziate bei einer höheren Temperatur schmelzen als die einzelnen Verbindungen, aus denen sie sich zusammensetzen. Der Begriff "schmelzen" soll in diesem Zusammenhang auch beinhalten, daß sich die Assoziate bei der Schmelztemperatur zersetzen können, d. h. sie unter Zersetzung schmelzen. Im allgemeinen weisen die Assoziate um mindestens 5°C höhere Schmelztemperaturen auf als die höchste Schmelztemperatur der Einzelverbindungen. Bevorzugt liegen diese um mindestens 10°C und insbesondere um mindestens 20°C höher als die der einzelnen Verbindungen.

Die Bildung der Assoziate aus den einzelnen Bausteinen erfolgt durch Selbstorganisationsprozesse. Es entstehen hierbei häufig mehrdimensionale Gebilde, wobei es sich um oligomere oder polymere Stränge, zweidimensionale Schichten oder dreidimensionale Netzwerke handeln kann. Die Art der Anordnung der Bausteine bezeichnet man als Überstruktur oder Superstruktur. Für das Gebiet der Chemie, das sich mit solchen Phänomenen beschäftigt, wurde der Begriff supramolekulare Chemie geprägt. Die Assoziate werden auch als supramolekulare Polymerisate bezeichnet.

Erfindungsgemäß setzen sich die Assoziate aus chemisch unterschiedlichen Bausteinen zusammen. Es handelt sich also um Heteroassoziate. Die Bausteine selbst entfalten in der Regel keine Nukleierungswirkung. Damit sich aus ihnen die Heteroassoziate bilden können, sind die funktionellen Gruppen der verschiedenen, komplementären Bausteine vorzugsweise geometrisch so angeordnet, daß sich stabile Wasserstoffbrücken zwischen den Bausteinen bilden können. Diese intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sind in der Regel bis zur jeweiligen Schmelz bzw. Zersetzungstemperatur der Assoziate stabil.

Die Assoziate sind unterhalb ihrer Schmelz bzw. Zersetzungstemperaturen thermodynamisch stabil, die einzelnen Bausteine sind jedoch gegeneinander beweglich und können in die Gleichgewichtslage relaxieren, d. h. Defekte, die bei der Bildung entstehen, können ausheilen.

In der Regel ist die Anordnung der funktionellen Gruppen so, daß sich Wasserstoffbrückenbindungen zu mindestens zwei Molekülen der komplementären chemischen Verbindungen ausbilden. Es entstehen also über Wasserstoffbrücken verbundene Assoziate aus mindestens 2 molekularen Einheiten und bevorzugt aus mindestens 4 molekularen Einheiten. Besonders bevorzugt sind polymere Assoziate.

Die Assoziate werden in der Regel oberhalb der Schmelztemperatur des Polymerisats in das kristallisationsfähige Polymerisat, d. h. in die Polymerschmelze, eingemischt und darin homogenisiert. Hierzu geeignete Apparaturen sind beispielsweise Schnecken- oder Scheibenextruder, Walzwerke oder Kneten. Die Assoziate können als solche dem Polymerisat zugegeben werden. Bevorzugt werden jedoch die Einzelverbindungen, aus denen sich die Assoziate aufbauen, dem Polymerisat zugesetzt.

Die Zugabe der Assoziate oder der Einzelverbindungen kann direkt in die Polymerschmelze erfolgen, beispielsweise über einen Seitenextruder. Es ist jedoch auch möglich, das Polymerisat und die Assoziate oder Einzelverbindungen gemeinsam, z. B. in der Aufschmelzzone eines Extruders, zu erwärmen. Sie können dann auch beispielsweise in Trommelmischern oder Mühlen vorgemischt worden sein.

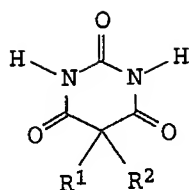
Wenn die Einzelverbindungen dem Polymerisat zugegeben werden, lösen diese sich zunächst in der Polymerschmelze und können so leicht homogen verteilt werden. Liegt die Schmelztemperatur des Assoziats höher als die Temperatur der Polymerschmelze, findet bei der Assoziatbildung eine Phasenseparation statt, und das Assoziat kristallisiert als feinstverteilte Suspension aus. Liegt die Temperatur der Polymerschmelze höher als die Schmelztemperatur des Assoziats, bilden sich die Assoziat-Superstruktur erst beim Abkühlen der Polymerschmelze, aber es entsteht ebenfalls eine feinstverteilte Suspension. Dadurch, daß sich die festen Kristallisationskeime aus der Polymerschmelze bilden, ist also eine hervorragende homogene Verteilung des Nukleierungsmittels im Polymerisat gewährleistet.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß durch geeignete Wahl der Bausteine, aus denen die Assoziate aufgebaut werden, z. B. durch Auswahl aromatischer Bausteine, eine hohe Thermostabilität des Nukleierungsmittels gewährleistet werden kann.

Die Assoziate werden in der Regel in solchen Mengen verwendet, daß sie vom nukleierten teilkristallinen Polymerisat von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 2 Gew.-% ausmachen.

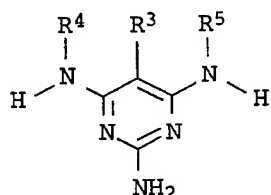
Beispiele für Assoziate, die für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren geeignet sind, sind bekannt. Es können Assoziate aus 2,4,6-Triaminopyrimidin und difunktionalisierten Bausteinen, die jeweils zwei Uracilendgruppen enthalten, eingesetzt werden.

Bevorzugt werden Assoziate, enthaltend Barbitursäurederivate der Formel I



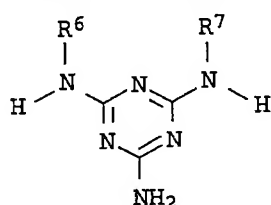
(I)

und Triaminopyrimidinderivate der Formel II



(II)

und/oder Melaminderivate der Formel III

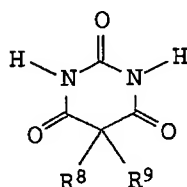


(III)

verwendet, in denen die Reste

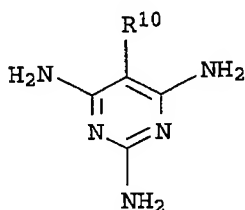
R¹ bis R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, C₁-C₂₄-Alkoxy, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl oder ein 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, sind, wobei die genannten Reste jeweils durch Halogen substituiert sein können, Alkylketten durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, Arylgruppen substituiert sein können und unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl ankondensiert ist, und R⁴ bis R⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₁-C₁₀-Alkoxy sein können, wobei Alkylketten durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können.

Besonders bevorzugt sind diejenigen Assoziat, die aus Barbitursäurederivaten der Formel Ia



(Ia)

und Triaminopyrimidinderivaten der Formel IIa



(IIa)

bestehen, in denen die Reste

R⁸ bis R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C₆-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₈-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl sind, wobei die Arylgruppen ein bis dreifach durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein können, unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl ankondensiert ist, und R⁹ auch Wasserstoff sein kann.

Alle in den oben sowie weiter unten genannten Formeln auftretenden Alkyl- oder Alkenylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein.

Wenn die Reste Halogen-Substituenten tragen, so sind diese in der Regel 1- oder 2-fach substituiert.

Von den Resten, die Alkylketten enthalten, die durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sind, sind diejenigen bevorzugt, die Alkylketten mit 1 oder 2 Sauerstoffatome in Etherfunktion enthalten.

Unter substituierten Arylgruppen sollen vor allem solche verstanden werden, die als Substituenten C₁-C₈-Alkyl-, C₁-C₈-Alkoxy- oder Halogen-Reste tragen. In der Regel weisen die substituierten Arylgruppen 1 bis 3 Substituenten auf.

Die Reste R¹, R², R³, R⁸, R⁹ oder R¹⁰ sind z. B. Phenyl, Naphtyl, Indenyl, Fluorenyl, Benzyl, 1-Phenylethyl oder 2-Phenylethyl oder 1-Phenylpropyl, 2-Phenylpropyl oder 3-Phenylpropyl, wobei die Arylgruppen ein bis dreifach durch z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl substituiert sein können.

Die Reste R¹, R² oder R³ sind weiterhin z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl [Die Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialnamen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen (vgl. dazu Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A 1, Seiten 290 bis 293 sowie Vol. A 10, Seiten 284 und 285)]. Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl, Eicosyl, Heneicosyl, Docosyl, Tricosyl, Tetracosyl, Allyl, Methallyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Die Reste R⁴, R⁵, R⁶ oder R⁷ sind z. B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl, 2-Methylpentyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Allyl, Methallyl, Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

Insbesondere sind als Barbitursäurederivate der Formel I bzw. Ia 5-Benzylbarbitursäure, 5-(4-Methylbenzyl)barbitursäure, 5-(4-Ethylbenzyl)barbitursäure oder 5-(3,4-Dimethylbenzyl)barbitursäure bevorzugt.

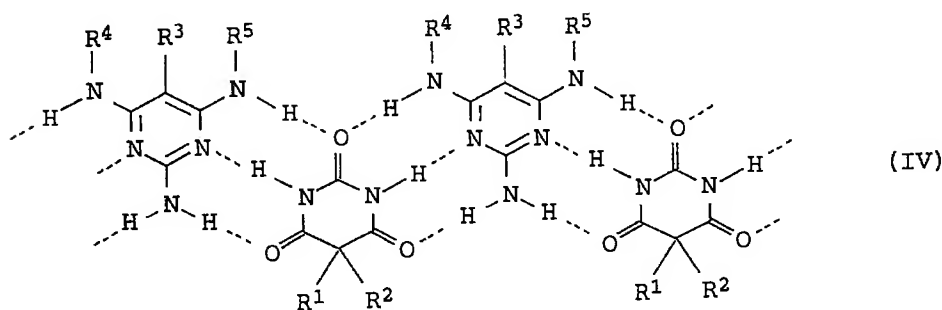
Als Triaminopyrimidinderivate der Formel II bzw. IIa sind insbesondere 2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidin, 2,4,6-Triamino-5-(4-methylbenzyl)pyrimidin, 2,4,6-Triamino-5-(4-ethylbenzyl)pyrimidin oder 2,4,6-Triamino-5-(3,4-dimethylbenzyl)pyrimidin bevorzugt.

Die sich aus diesen Verbindungen ergebenden Assoziate sind stabile, kristallisierende Feststoffe mit deutlich höheren Schmelztemperaturen als die Einzelverbindungen.

Einige der Assoziate aus Verbindungen der Formel I und Verbindungen der Formel II und/oder der Formel III sind bekannt und werden beispielsweise von J.-M. Lehn, M. Mascal, A. DeCian und J. Fischer in J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, S. 479-481 oder K. Hanabusa, T. Miki, Y. Taguchi, T. Koyama und H. Shirai in J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, S. 1382-1384 beschrieben.

Die Einzelverbindungen dieser Assoziate sind ebenfalls bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Barbitursäurederivate der Formel I können beispielsweise durch Umsetzung von Malonsäurediethylester oder von in 2-Position substituierten Malonsäurediethylestern mit Harnstoff synthetisiert werden. Triaminopyrimidinderivate der Formel II sind z. B. über eine Kondensationsreaktion mit Ringschluß aus den entsprechend substituierten Malonsäuredinitrilen und Guanidin erhältlich.

Die Bausteine der Formeln I und II und/oder III oder der Formeln Ia und IIa sind zur Ausbildung von jeweils drei Wasserstoffbrückenbindungen zu zwei komplementären Bausteinen befähigt. In Formel IV sind schematisch die sich aus den Verbindungen der Formeln I und II bildenden Heteroassoziate dargestellt, wenn jeweils alle drei Wasserstoffbrückenbindungen entstanden sind.



In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Barbitursäurederivate der Formel Ia, Triaminopyrimidinderivate der Formel IIa sowie die daraus erhaltenen Assoziate.

Barbitursäurederivate der Formel Ia können beispielsweise durch Umsetzung von Malonsäurediethylestern, die in 2-Position durch Reste R⁸ und R⁹ substituiert sind, mit Harnstoff synthetisiert werden. Triaminopyrimidinderivate der Formel IIa sind z. B. über eine Kondensationsreaktion mit Ringschluß aus den in 5-Position durch einen Rest R¹⁰ substituierten Malonsäuredinitrilen und Guanidin erhältlich.

Zu den Assoziaten gelangt man, wenn man, bevorzugt in annähernd stöchiometrischem Verhältnis, die Barbitursäurederivate der Formel Ia und die Triaminopyrimidinderivate der Formel IIa homogen vermischt. Dies kann durch Mischen von Lösungen und Entfernen der Lösemittel erfolgen. Es ist auch möglich, die Einzelverbindungen gemeinsam aufzuschmelzen. Oder die Vermischung kann innerhalb einer Polymerschmelze oberhalb der Schmelzpunkte der Einzelkomponenten erfolgen. Eine weitere Möglichkeit ist eine Co-Sublimation der Einzelverbindungen.

Die Assoziate weisen insbesondere gute Eigenschaften als Nukleierungsmittel für kristallisationsfähige Polymerisate auf.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung teilkristalline Polymerisate, die mindestens ein über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenes Assoziat aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Verbindungen enthalten, das eine Schmelztemperatur aufweist, die höher ist als die der Einzelverbindungen. Bevorzugt ist das teilkristalline Polymerisat hierbei ein Propylenpolymerisat.

Die teilkristallinen Polymerisate enthalten bevorzugt Assoziate, enthaltend Barbitursäurederivate der Formel I und Triaminopyrimidinderivate der Formel II und/oder Melaminderivate der Formel III und besonders bevorzugt Assoziate

aus Barbitursäurederivaten der Formel Ia und Triaminopyrimidinderivaten der Formel IIa. Der Gehalt an Assoziaten beträgt üblicherweise von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,02 bis 2 Gew.-%.

Erfindungsgemäß können die teilkristallinen Polymerisate weitere Additive wie Stabilisatoren, Gleit- und Entformungsmittel, Füllstoffe, Antistatika, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente oder Flammenschutzmittel sowie auch weitere Nukleierungsmittel in üblichen Mengen enthalten. Diese können dem Polymerisat zusammen mit dem Assoziat oder den Einzelverbindungen des Assoziats zugegeben werden. Eine getrennte Einarbeitung ist jedoch auch möglich.

Übliche Stabilisatoren sind Antioxidantien wie sterisch gehinderte Phenole, Verarbeitungsstabilisatoren wie Phosphite oder Phosphonite, Säurefänger wie Calcium- oder Zinkstearat oder Dihydrotalcit, sterisch gehinderte Amine oder auch UV-Stabilisatoren. Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Polymerisate einen oder mehrere der Stabilisatoren in Mengen bis zu 2 Gew.-%.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel sind beispielsweise Fettsäuren, Calcium- oder Zinksalze der Fettsäuren, Fettsäureamide oder niedermolekulare Polyolefinwachse, die üblicherweise in Konzentrationen bis 2 Gew.-% eingesetzt werden.

Als Füllstoffe kommen z. B. Talkum, Kreide oder Glasfasern in Betracht, wobei hier Mengen bis 50 Gew.-% verwendet werden.

Es ist auch möglich, daß die erfindungsgemäßen teilkristallinen Polymerisate neben den als Nukleierungsmitteln verwendeten Assoziaten noch weitere Nukleierungsmittel enthält. Der Gesamtgehalt der Polymerisate an Nukleierungsmitteln beträgt dann in der Regel von 0,01 bis 5 Gew.-%. Vorzugsweise machen die Assoziats von 10 bis 90 Gew.-% der insgesamt zugesetzten Nukleierungsmittel aus. Beispiel für weitere Nukleierungsmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Talkum, Kieselsäure oder Kaolin, Salze von Mono- oder Polycarbonsäuren wie Natriumbenzoat oder Aluminium-tert.-butylbenzoat, Dibenzylidensorbitol oder dessen C₁-C₈-alkylsubstituierte Derivate wie Methyl- oder Dimethyldibenzylidensorbitol oder Salze von Diestern der Phosphorsäure wie Natrium-2,2'-methylene-bis-(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphat.

Solche Additive sind in der Regel handelsüblich und werden beispielsweise in Gächter/Müller, Plastics Additives Handbook, 4th Ed., Hanser Publishers, München, 1993 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate zeichnen sich vor allem dadurch aus, daß sie eine erhöhte Kristallinität, höhere Kristallisationstemperaturen, höhere Schmelztemperaturen, größere Schmelzenthalpien oder größere Kristallisationsgeschwindigkeiten aufweisen als entsprechende Polymerisate, die die erfindungsgemäßen Assoziats nicht enthalten. Darüber hinaus sind die Transparenz verbessert, die Steifigkeit angehoben, die Zähigkeit verbessert und die Zykluszeiten im Spritzguß verkürzt. Außerdem weisen die erfindungsgemäßen Polymerisate eine gute Thermostabilität auf.

Aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerisate vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

Beispiele

Synthese der Einzelverbindungen und des Assoziats aus 5-Benzylbarbitursäure und 2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidin (Beispiele 1 bis 4)

Beispiel 1 (Synthese von 5-Benzylbarbitursäure)

6,9 g (0,30 mol) Natriumstücke und 15,0 g (0,25 mol) getrockneter Harnstoff wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in absolutiertem Ethanol gelöst. Zu dieser Mischung wurden bei Raumtemperatur 50,1 g (0,20 mol) 2-Benzylmalonsäurediethylester unter Rühren zugegeben, die Reaktionsmischung bis zum Siedepunkt erhitzt und 18 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde auf 50 ml eingedunstet, die gleiche Menge Wasser zugegeben und mit verdünnter Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 4 angesäuert. Dabei fiel das farblose Produkt aus, das isoliert und aus Ethanol umkristallisiert wurde. Man erhielt 26,88 g (0,123 mol; 61,6% der Theorie) an 5-Benzylbarbitursäure mit einem Schmelzpunkt von 210°C.

Beispiel 2 (Synthese von 2-Benzylmalonsäuredinitril)

Zu 34,5 ml (37,98 g; 0,30 mol) Benzylchlorid wurden unter Stickstoff-Atmosphäre 37,8 ml (39,6 g; 0,60 mol) geschmolzenes Malonsäuredinitril und 0,97 g (0,003 mol) Tetrabutylammoniumbromid gegeben und 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden 41,5 g (0,30 mol) Kaliumkarbonat zugesetzt. Als exotherme Reaktion einsetzte, wurden 30 ml getrocknetes Dimethylsulfoxid zugegeben und unter Kühlung wurde 5 Stunden bei 20°C gerührt. Anschließend wurden 200 ml kaltes Wasser zugesetzt, der ausgefallene gelbe Feststoff isoliert und aus Ethanol umkristallisiert. Hierbei wurde der ausgefallene farblose Feststoff verworfen und aus der Mutterlauge wurde durch Zugabe von 100 ml Wasser weiterer Feststoff ausgefällt und isoliert. Man erhielt 12,61 g (0,081 mol; 27,0% der Theorie) an 2-Benzylmalonsäuredinitril mit einem Schmelzpunkt von 91°C.

Beispiel 3 (Synthese von 2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidin)

2,30 g (0,100 mol) Natriumstücke wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in absolutiertem Ethanol gelöst. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 7,20 g (0,075 mol) getrocknetes Guanidiniumchlorid zugegeben, wobei farbloses Salz ausfiel. Zu dieser Mischung wurden bei Raumtemperatur 10,10 g (0,065 mol) des in Beispiel 2 hergestellten 2-Benzylmalonsäuredinitrils zugegeben, die Reaktionsmischung bis zum Siedepunkt erhitzt und 15 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Anschließend wurde das ausgefallene Salz heiß abgetrennt und mit heißem Ethanol gewaschen. Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte das Produkt in farblosen Plättchen, die aus Ethanol umkristallisiert wurden. Man erhielt 8,02 g (0,037 mol; 57,3% der Theorie) an 2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidin mit einem Schmelzpunkt von 191°C.

Beispiel 4 (Synthese von 5-Benzylbarbitursäure/2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidin-Assoziat)

Es wurden 0,010 mol der in Beispiel 1 hergestellten 5-Benzylbarbitursäure und 0,010 mol des in Beispiel 3 hergestellten 2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidins in jeweils 100 ml Chloroform gelöst. Die Chloroformlösungen wurden ineinander gegeben und zwei Stunden gerührt, wobei ein Feststoff ausfiel. Das Lösungsmittel wurde vollständig entfernt und das Assoziat getrocknet. Das erhaltene 5-Benzylbarbitursäure/2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidin-Assoziat schmolz bei 271°C unter Zersetzung.

Polymerisatadditivierung (Beispiele 5 bis 8 und Vergleichsbeispiele A bis E)

Ein handelsübliches Polypropylen-Homopolymerisat mit einer Schmelze-Fließrate von 11 g/10 min (gemessen nach ISO 1133 bei 230°C und 2,16 kg; Novolen® 1100 N der BASF Aktiengesellschaft) wurde als Granulat zusammen mit den als Nukleierungsmitteln zugesetzten Verbindungen in den Einzug eines Zweisechneckenextruders ZSK 30 der Fa. Werner & Pfleiderer dosiert. Das Gemisch wurde bei einer Temperatur von 230°C homogenisiert und granuliert.

Zur Charakterisierung der Polymerisate wurden folgende Prüfungen durchgeführt:
Bestimmung von Schmelztemperatur, Kristallisationstemperatur und Schmelzenthalpie:

Die Schmelztemperatur (T_{m2}), die Kristallisationstemperatur (T_k) und die Schmelzenthalpie (H_2) wurden an Granulatproben durch DSC-Messung nach ISG-Norm 3146 mit einem ersten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 10°C pro Minute, einer dynamische Kristallisation mit einer Kühlrate von 10°C pro Minute und einem zweiten Aufheizen mit einer Aufheizrate von 10°C pro Minute bestimmt.

T_{m2} : Schmelztemperatur im 2. Aufheizen

T_k : Temperatur des Kristallisationsmaximums

H_2 : Schmelzenthalpie im 2. Aufheizen.

Bestimmung des G-Moduls:

Der G-Modul wurde nach ISO 6721-2 bei 23°C Meßtemperatur an Probekörpern, die schmelzgepreßten Platten entnommen wurden, ermittelt.

Beispiel 5

Wie oben beschrieben, wurde dem Polypropylen-Homopolymerisat als Nukleierungsmittel ein physikalisches Gemisch aus der in Beispiel 1 hergestellten 5-Benzylbarbitursäure (Komponente A) und dem in Beispiel 3 synthetisierten 2,4,6-Triamino-5-benzylpyrimidin (Komponente B) zugesetzt. Das molare Verhältnis von Komponente A zu Komponente B betrug 1 : 1. Es wurde soviel des Gemisches verwendet, daß der Anteil der Komponenten A+B am fertigen Produkt 0,498 Gew.-% betrug. Die am nukleierten Produkt bestimmten Eigenschaften sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beispiele 6 bis 8

Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch wurden die in Tabelle 1 angegebenen Mengen des Gemisches aus Komponenten A+B zugegeben. Die Eigenschaften finden sich ebenfalls in Tabelle 1.

Vergleichsbeispiel A

Das als Ausgangsmaterial verwendete Novolen® 1100 N wurde entsprechend den Beispielen 5 bis 8 charakterisiert.

Tabelle 1

	Bei- spiel 5	Bei- spiel 6	Bei- spiel 7	Bei- spiel 8	Ver- gleichs- beispiel A
Additivierung [Gew.-%]	0,498	0,99	1,96	4,76	-
Nukleierungsmittel	A + B	A + B	A + B	A + B	
Schmelztemperatur (T_{m2}) [°C]	161,3	161,4	162,5	162,5	161,5
Krist.temperatur (T_k) [°C]	116,6	119,4	119,4	119,5	113,0
Schmelzenthalpie (H_2) [J/g]	110	114	110	110	109
G-Modul [MPa]	982	979	1000	1000	900

Tabelle 1 zeigt deutlich die Nukleierungswirkung der 1 : 1-Mischung (molares Verhältnis) der Komponenten A+B. Dies kann man an der gegenüber Vergleichsbeispiel A angestiegenen Kristallisationstemperatur (T_k) erkennen. Mit stei-

gendem Gehalt der A+B-Mischung und damit steigender Nukleierungswirkung steigt auch die Steifigkeit (G-Modul) an.

Vergleichsbeispiele B bis E

- 5 Beispiel 5 wurde wiederholt, jedoch wurden statt der Mischung aus A+B lediglich die Einzelkomponenten A oder B zugesetzt. Die verwendeten Mengen sowie die Eigenschaften der Produkte sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

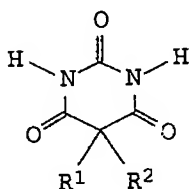
Tabelle 2

	Ver- gleichs- beispiel B	Ver- gleichs- beispiel C	Ver- gleichs- beispiel D	Ver- gleichs- beispiel E
Additivierung [Gew.-%] Nukleierungsmittel	0,498 A	1,96 A	0,498 B	1,96 B
Schmelztemperatur (T_{m2}) [°C]	161,3	161,4	161,5	161,5
Krist.temperatur (T_k) [°C]	113,0	113,0	113,0	113,0
Schmelzenthalpie (H_2) [J/g]	110	114	110	110
G-Modul [MPa]	890	910	905	895

Die in Tabelle 2 wiedergegebenen Ergebnisse zeigen, daß durch eine Zugabe der einzelnen Komponenten A und B
keine signifikanten Änderungen gegenüber dem Ausgangsmaterial (Vergleichsbeispiel A) bewirkt wurden.

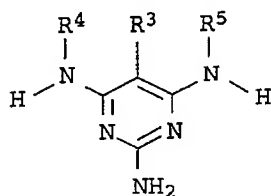
Patentansprüche

1. Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Nukleierungsmittel mindestens ein über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenes Assoziat aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Verbindungen verwendet wird, das eine Schmelztemperatur aufweist, die höher ist als die der Einzelverbindungen.
2. Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bildung des Assoziats in der Polymerschmelze erfolgt.
3. Verfahren zur Nukleierung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als kristallisationsfähiges Polymerisat ein Propylenpolymerisat einsetzt.
4. Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Assoziat, enthaltend Barbitursäurederivate der Formel I



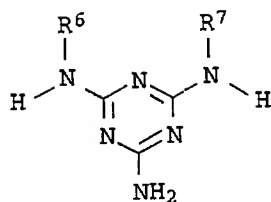
(I)

und Triaminopyrimidinderivate der Formel II



(II)

oder Melaminderivate der Formel III



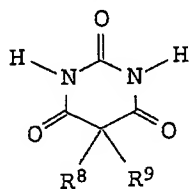
(III)

verwendet, in denen die Reste

R¹ bis R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, C₁-C₂₄-Alkoxy, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl oder ein 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, sind, wobei die genannten Reste jeweils durch Halogen substituiert sein können, Alkylketten durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, Arylgruppen substituiert sein können und unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl ankondensiert ist, und

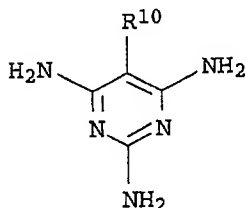
R⁴ bis R⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₁-C₁₀-Alkoxy sein können, wobei Alkylketten durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können.

5. Verfahren zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Assoziat aus Barbitursäurederivaten der Formel Ia



(Ia)

und Triaminopyrimidinderivaten der Formel IIa

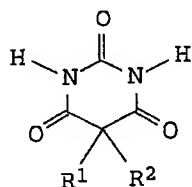


(IIa)

besteht, in denen die Reste

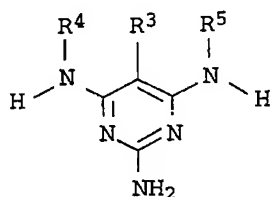
R⁸ bis R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C₆-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₈-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl sind, wobei die Arylgruppen ein bis dreifach durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein können, unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl ankondensiert ist, und R⁹ auch Wasserstoff sein kann.

6. Verwendung der Assoziante, enthaltend Barbitursäurederivate der Formel I



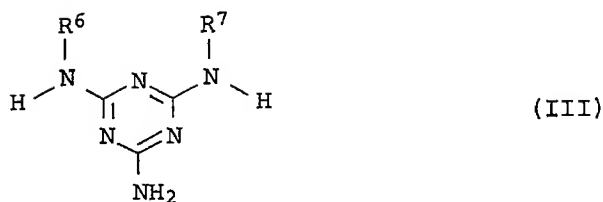
(I)

und Triaminopyrimidinderivate der Formel II



(II)

oder Melaminderivate der Formel III,



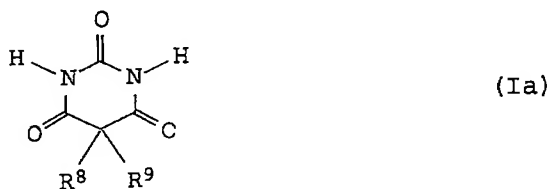
10 in denen die Reste

R¹ bis R³ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₂₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl, C₁-C₂₄-Alkoxy, C₆-C₁₈-Aryl, C₆-C₁₈-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl oder ein 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein kann, sind, wobei die genannten Reste jeweils durch Halogen substituiert sein können, Alkylketten durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können, Arylgruppen substituiert sein können und unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl ankondensiert ist, und

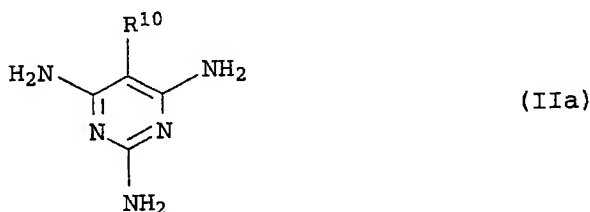
R⁴ bis R⁷ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl oder C₁-C₁₀-Alkoxy sein können, wobei Alkylketten durch Sauerstoffatome in Etherfunktion unterbrochen sein können,

zur Nukleierung von kristallisationsfähigen Polymerisaten.

7. Assoziate aus Barbitursäurederivaten der Formel Ia



30 und Triaminopyrimidinderivaten der Formel IIa,



40 in denen die Reste

R⁸ bis R¹⁰ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C₆-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₈-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl sind, wobei die Arylgruppen ein bis dreifach durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein können, unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl ankondensiert ist, und R⁹ auch Wasserstoff sein kann.

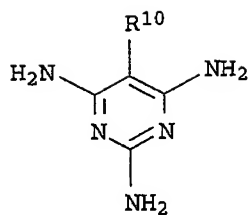
8. Barbitursäurederivaten der Formel Ia



55 in denen die Reste

R⁸ bis R⁹ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander C₆-C₁₈-Aryl oder C₆-C₁₈-Aryl-C₁-C₁₀-Alkyl sind, wobei die Arylgruppen ein bis dreifach durch C₁-C₁₀-Alkyl substituiert sein können, unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl ankondensiert ist, und R⁹ auch Wasserstoff sein kann.

9. Triaminopyrimidinderivaten der Formel IIa,



(IIa)

5

10

in denen der Rest

R^{10} C_6-C_{18} -Aryl oder C_6-C_{18} -Aryl- C_1-C_{10} -Alkyl ist, wobei die Arylgruppen ein bis dreifach durch C_1-C_{10} -Alkyl substituiert sein können und unter Arylgruppen auch solche verstanden werden sollen, an die Cyclopentadienyl an-kondensiert ist.

10. Assoziate nach Anspruch 7, in denen R^8 und R^{10} jeweils eine Benzylgruppe ist, die unabhängig voneinander ein bis dreifach durch C_1-C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, und in denen R^9 Wasserstoff ist.

15

11. Teilkristalline Polymerisate, enthaltend mindestens ein über Wasserstoffbrückenbindungen verbundenes Asso- ziat aus mindestens zwei chemisch unterschiedlichen Verbindungen, das eine Schmelztemperatur aufweist, die hö- her ist als die der Einzelverbindungen.

12. Polymerisate nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das teilkristalline Polymerisat ein Propylenpoly- merisat ist.

20

13. Verwendung der teilkristallinen Polymerisate nach Anspruch 11 oder 12 zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

14. Folien, Fasern oder Formkörper erhältlich aus den teilkristallinen Polymerisaten nach Anspruch 11 oder 12.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -